



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012113467/28, 06.04.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **06.04.2012**(43) Дата публикации заявки: **20.10.2013** Бюл. № 29(45) Опубликовано: **20.02.2014** Бюл. № 5(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2216727 C1, 20.11.2003. RU 2124720 C1, 10.01.1999. RU 2413768 C2, 10.03.2011. US 6019880 A, 01.02.2000.**

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, К-2, Мира, 19,
УрФУ, центр интеллектуальной
собственности, Т.В. Маркс**

(72) Автор(ы):

**Малахова Наталия Александровна (RU),
Иванова Алла Владимировна (RU),
Козицина Алиса Николаевна (RU),
Сараева Светлана Юрьевна (RU),
Шалыгина Жанна Викторовна (RU),
Колядина Людмила Ивановна (RU),
Охохонин Андрей Викторович (RU),
Матерн Анатолий Иванович (RU)**

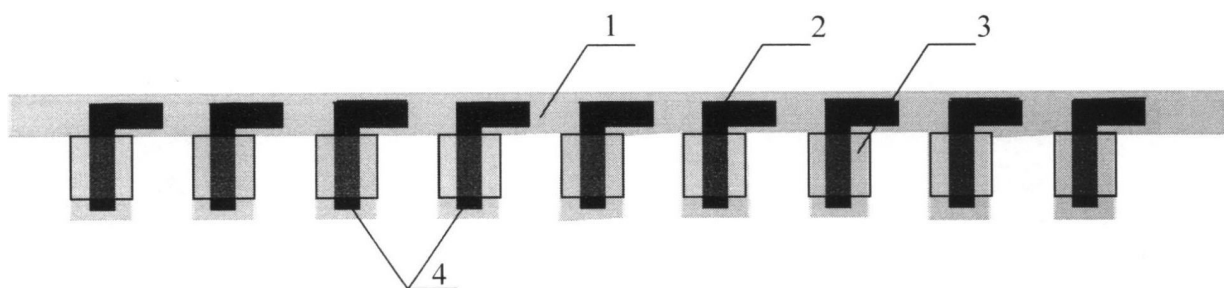
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)****(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ВАРИАНТЫ)**

(57) Реферат:

Использование: для контроля состава природных, сточных вод, биологических объектов, пищевых продуктов, диагностики заболеваний в химической, металлургической, пищевой промышленности, медицине, экологии. Сущность: способ изготовления модифицированного электрода включает синтез на поверхности графитсодержащего слоя наноструктурированного труднорастворимого соединения (модификатора) с последующим

электрохимическим формированием рабочей поверхности электрода. Наноструктурирование модификатора осуществляется за счет использования углеродных наноматериалов. Технический результат: упрощение технологии изготовления электродов, ее удешевление, расширение спектра определяемых веществ, улучшение метрологических характеристик, увеличение продолжительности жизни и срока хранения, расширение возможностей использования. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 8 ил., 1 табл.



Фиг.1

RU 2 5 0 7 5 1 2 C 2

RU 2 5 0 7 5 1 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012113467/28, 06.04.2012**(24) Effective date for property rights:
06.04.2012

Priority:

(22) Date of filing: **06.04.2012**(43) Application published: **20.10.2013 Bull. 29**(45) Date of publication: **20.02.2014 Bull. 5**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, Mira, 19, UrFU,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Malakhova Natalija Aleksandrovna (RU),
Ivanova Alla Vladimirovna (RU),
Kozitsina Alisa Nikolaevna (RU),
Saraeva Svetlana Jur'evna (RU),
Shalygina Zhanna Viktorovna (RU),
Koljadina Ljudmila Ivanovna (RU),
Okhokhonin Andrej Viktorovich (RU),
Matern Anatolij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)****(54) METHOD OF MAKING MODIFIED ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ANALYSIS
(VERSIONS)**

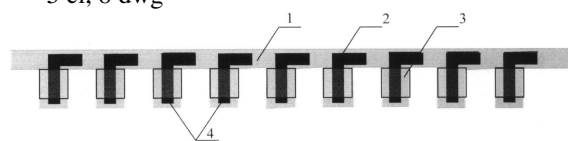
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of making a modified electrode involves synthesis of a nanostructured partially soluble compound (modifier) on the surface of a graphite-containing layer, followed by electrochemical formation of the working surface of the electrode. The modifier is nanostructured using carbon nanomaterials.

EFFECT: simple technique of making electrodes, cheaper technique, wider range of determined substances, improved metrological characteristics, longer life and storage period, broader capabilities.

5 cl, 8 dwg



Фиг.1

Изобретение относится к области электрохимических методов анализа, в частности к определению содержания большого числа ионов металлов, анионов и ряда органических веществ с использованием модифицированного электрода. Изобретение может быть использовано в химической, металлургической, пищевой промышленности, медицине, экологии и, в частности, для контроля состава природных, сточных вод, биологических объектов, пищевых продуктов, диагностики заболеваний.

Известен способ изготовления разового печатного толсто пленочного углеродсодержащего электрода, модифицированного оксидом ртути HgO (Патент США 6019880 от 01 февраля 2000 г. и статья Choi JY, Seo K, Cho SR, Oh JR, Kahng SH, Park J. Screen-printed anodic stripping voltammetric sensor containing HgO for heavy metal analysis. // (2001) Anal. Chim. Acta 443:24). Однако предложенная в способе технология объемного модифицирования сажи оксидом ртути (II) очень сложна. Хлорид ртути (II) растворяют в этаноле, смешивают с сажей в соотношении 5:1, тщательно перемешивают с применением ультразвука. К этой смеси добавляют 1,5 М NaOH для осаждения на графитовых частицах оксида ртути. Последняя стадия трудновоспроизводимая, поскольку реакция должна проходить при высокой степени адсорбции оксида ртути (II) на графитовых частицах. В тех случаях, когда смесь имеет желтый оттенок оксида ртути (II), осадок растворяют добавлением кислого раствора, затем переосаждают. Полученную смесь фильтруют и высушивают. Полученный порошок сажи с адсорбированными частицами оксида ртути (II) диспергируют в смеси растворов резол в бутилкарбитоле (50 вес.%) и поливинилхлорида в изофтороне (17 вес.%). Конечный состав смеси в пересчете на твердое вещество составляет: 36 вес.% сажи, модифицированной оксидом ртути (II), 60 вес.% резол и 4 вес.% поливинилхлорида. Полученную смесь помещают на поверхность коммерчески доступных углеродных чернил, нанесенных предварительно на поликарбонатную полимерную подложку толщиной 0.5 мм методом трафаретной печати, и выдерживают при 150°C в течение 30 мин. Авторы отмечают опасность образования трещин на поверхности модифицированного слоя в процессе сушки и отверждения, что в конечном итоге приводит к существенному искажению вольтамперограмм определяемых металлов. Для минимизации указанных осложнений необходим тщательный контроль как вязкости чернил, так и собственно процессов их сушки и отверждения. Это дополнительно усложняет процедуру изготовления электрода. К тому же оксид ртути растворим в кислых средах. Это приводит к невоспроизводимым потерям модификатора в момент включения электрохимической ячейки на фоне рекомендуемого авторами раствора 0.1 М KNO₃ и 0.024 М HCl, что негативно влияет на воспроизводимость получаемых результатов и, кроме того, загрязняет отработанные растворы токсичными ионами ртути (II). Существенным недостатком предлагаемого электрода является также и ограничение катодной области потенциалом, равным (-1.1) В (отн. хлоридсеребряного электрода сравнения). Авторы указывают на то, что выделяющийся на поверхности электрода при больших отрицательных потенциалах водород приводит к нарушению стабильности микрокапельного ртутного покрытия и к невозможности определения электроотрицательных металлов, в частности цинка. Время жизни электрода не превышает одного часа.

Известен способ изготовления толсто пленочного углеродсодержащего электрода, модифицированного смесью ацетата ртути (II), и водорастворимого полимера на основе производного целлюлозы (Methocel® 90HG) (Ilaria Palchetti, Serena Laschi, Marco

Mascini. Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals. // Anal. Chim. Acta 530 (2005) 61-67). В этом способе графитовые чернила (Electrodag 423 SS, Acheson) наносят методом трафаретной печати на подложку из полиэстера толщиной 0.35 мм в виде круга диаметром 3 мм и полимеризуют при 120°C в течение 10 мин. Затем на поверхность электрода наносят 5 мкл раствора, содержащего 3 г/л ацетата ртути (II) и 12,5 г/л Methocel® 90HG. Каплю модификатора высушивают на воздухе при комнатной температуре. По мнению авторов, введение в состав модификатора Methocel® 90HG позволяет минимизировать потери с поверхности электрода хорошо растворимой в воде соли ртути (II). Однако полностью исключить такую опасность нельзя. Недостатком предлагаемого электрода является также чрезвычайно длительная процедура его подготовки к анализу путем многократного повторения циклов катодно-анодной поляризации, в целом отнимающая не менее 40 мин. Кроме того, следует отметить недостаточно низкий предел обнаружения кадмия (1 мкг/л), что делает невозможным его определение в большом числе объектов, содержащих следовые количества этого супертоксичного элемента.

Как было показано в ряде работ, опубликованных в последнее время, модифицирование стеклоуглеродного электрода углеродными наноматериалами, обладающими высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности, позволяет снизить пределы обнаружения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. Известен способ изготовления печатного толстопленочного электрода с использованием углеродных нанотрубок (Injang U., Noyrod P., Siangproh W., Dungchai W., Motomizu S., Chailapakul O. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 668. №1. P. 54-60). В этом способе в углеродные чернила (Electrodag PF-407C, Acheson) вносят многостенные углеродные нанотрубки в количестве 5 вес.%. Однако не ясно, как производят контроль равномерности распределения нанотрубок в объеме композита сложного состава. Такой контроль совершенно необходим для производства электрохимических сенсоров со стабильными характеристиками. Общеизвестно, что включение инородных тел в практически гомогенную систему (например, углеродсодержащие чернила) в процессе отверждения приводит к появлению дефектов в виде трещин по границам раздела фаз. Кроме того, авторы отмечают, что им не удалось снизить предел обнаружения ионов кадмия по сравнению с контрольным электродом, не содержащим наноматериал. К недостаткам предлагаемого электрода следует также отнести высокий предел обнаружения ионов цинка на уровне 11 мкг/л при достаточно длительном времени накопления (3 мин). Анализ проводят в присутствии ионов висмута (III) в растворе в режиме *in situ*.

Наиболее близким техническим решением служит способ изготовления электрода для электрохимического анализа, включающий нанесение на основу графитсодержащего слоя, модифицированного химическими реагентами для придания ему водонерастворимой мелкокристаллической структуры (Патент РФ 2216727. Бюл. №32 от 20.11.2003).

Недостатком такого способа является сложность процедуры изготовления электрода. По первому варианту, предлагаемому в прототипе, в ряде случаев необходимо использовать графито-эпоксидный композит (примеры 2, 3). Однако ввиду очень высокой вязкости композита и достаточно большого размера частиц графитового порошка невозможно применять для его нанесения метод серийной

трафаретной печати, что приводит к существенному удорожанию технологии его производства, включая увеличение временных затрат на поштучное изготовление электрода. Таким образом, существенным недостатком способа изготовления электрода является невозможность автоматизации процедуры нанесения графито-эпоксидного композита на полимерную основу. По второму варианту готовят модифицированные графитовые чернила (примеры 4, 5, 6), процедура получения которых технологически очень сложна. Это связано с использованием летучих и токсичных органических растворителей, таких как метилизобутилкетон (МИБК), хлороформ и т.д. При добавлении органических растворителей графитовые чернила образуют очень жидкую консистенцию, которая не позволяет сразу наносить чернила на основу. Затем растворитель быстро испаряется, чернила становятся очень вязкими, что тоже затрудняет нанесение их на основу. Очень трудно выбрать временной интервал, подходящий для нанесения чернил на основу при изготовлении партии электродов. Кроме того, по этому способу очень трудно контролировать образование трещин на рабочей поверхности модифицированных чернил в процессе отверждения, так как они содержат достаточно большое количество кристаллического осадка. Таким образом, по второму варианту изготовления электрода невозможно применять метод трафаретной печати, что также не позволяет автоматизировать процесс изготовления.

Практически ручное производство электродов по обоим вариантам, предложенным в прототипе, не может обеспечить получение воспроизводимой рабочей поверхности электрода. Кроме того, в ряде случаев наблюдается недостаток чувствительности при определении следовых концентраций аналита в сложных матрицах (см. примеры).

Изобретение направлено на увеличение чувствительности модифицированного электрода по отношению к аналиту, расширение спектра определяемых веществ, улучшение метрологических характеристик, упрощение технологии изготовления, снижение стоимости, увеличение продолжительности жизни и срока хранения, расширение возможностей использования электрода.

Данная техническая задача решается тем, что в способе изготовления модифицированного электрода перед нанесением модифицирующих растворов графитсодержащий слой покрывают углеродными наноматериалами для наноструктурирования образующегося труднорастворимого соединения (модификатора) с последующим проведением процедуры электрохимического формирования рабочей поверхности модифицированного электрода, а также тем, что в качестве наноматериалов используют одностенные наноуглеродные трубки (ОНУТ), многостенные наноуглеродные трубки (МНУТ), 2D-3D структуры графена, фуллерены, углеродные нанопровода, углеродные нановолокна, углеродные наносферы, углеродные нанокapsулы, углеродные наноленты, углеродные наноконусы и др., либо их комбинации. Кроме того, в качестве реагентов в одном из растворов содержатся катионы металлов, а в другом - анионы или лиганды органической и неорганической природы, а поверхность модифицированного электрода перед анализом дополнительно подвергают поляризации, заключающейся в наложении импульсов потенциала, постоянного потенциала, развертки потенциала и/или их сочетания в интервале, подобранном индивидуально для каждого модификатора, но в пределах $(-1,5) - (+1,5)$ В в зависимости от используемого типа модификатора.

По другому варианту исполнения задача решается тем, что перед модифицированием в один или оба раствора химических реагентов вводят углеродный

наноматериал, на котором адсорбируются молекулы реагента, участвующие в образовании труднорастворимого наноструктурированного соединения (модификатора) с последующим проведением процедуры электрохимического формирования рабочей поверхности электрода, а также тем, что в качестве наноматериалов используют одностенные нанотрубки (ОНУТ), многостенные нанотрубки (МНУТ), 2D-3D структуры графена, фуллерены, углеродные нанопровода, углеродные нановолокна, углеродные наносферы, углеродные нанокapsулы, углеродные наноленты, углеродные наноконусы и др., либо их комбинации. Кроме того, в качестве реагентов в одном из растворов содержатся катионы металлов, а в другом - анионы или лиганды органической и неорганической природы, а поверхность модифицированного электрода перед анализом дополнительно подвергают поляризации, заключающейся в наложении импульсов потенциала, постоянного потенциала, развертки потенциала и/или их сочетания в интервале, подобранном индивидуально для каждого модификатора, но в пределах $(-1,5) - (+1,5)$ В в зависимости от используемого типа модификатора.

Указанные отличия существенны. Применение наноматериалов в совокупности с модифицированием графитсодержащего покрытия, приводящее к образованию труднорастворимого наноструктурированного соединения (модификатора), способствует увеличению проводимости и прочности модифицированного слоя, существенно повышает чувствительность модифицированного электрода. Кроме того, использование наноструктурированного модификатора в совокупности с проведением процедуры электрохимического формирования рабочей поверхности электрода значительно снижает предел обнаружения. Последнее очень важно при исследовании состава биологических образцов со сложной матрицей (крови, сыворотки, плазмы, эритроцитарной массы, мочи и т.д.). В случае анализа биологических образцов снижение предела обнаружения позволяет проводить их разведение, которое способствует устранению мешающего влияния компонентов биологической матрицы на результаты определения анализируемого соединения.

Предложенный подход синтеза на поверхности наноструктурированного модификатора из растворов реагентов, в одном из которых содержатся катионы металлов, а в другом - анионы или лиганды органической и неорганической природы, позволяет расширить круг определяемых соединений.

Применение наноматериала и наноструктурирование модификатора качественно меняют требования к электропроводящему графитсодержащему слою, а именно позволяют в качестве электропроводящего слоя использовать любые коммерчески выпускаемые графитсодержащие чернила и отказаться от использования графито-эпоксидной пасты (примеры 2, 3 прототипа), модифицированных чернил (примеры 4, 5, 6 прототипа), которые необходимо использовать в большинстве случаев при изготовлении электродов. Процессы приготовления графито-эпоксидной пасты и модифицированных чернил, а также нанесение их на полимерную основу сложны и нетехнологичны. Процесс изготовления электрода с использованием графито-эпоксидной пасты и модифицированных графитовых чернил трудно автоматизировать, тогда как процесс нанесения графитсодержащих чернил методом трафаретной печати автоматизирован, что позволит изготавливать электроды большими партиями. Кроме того, стоимость графитового порошка высокой чистоты и необходимой дисперсности, требуемого для электрохимического анализа, несоизмеримо выше стоимости графитсодержащих чернил той же чистоты. Стоимость

материалов для изготовления электродов, укрупнение партии изготавливаемых образцов, автоматизация нанесения электропроводящего слоя в совокупности значительно снизят стоимость предлагаемого в данном изобретении модифицированного электрода.

В настоящее время из патентной и научно-технической литературы неизвестен способ изготовления модифицированного электрода для электрохимического анализа в заявляемой совокупности признаков.

На фиг.1 представлен вариант изготовления гибкого долгоживущего электрода, где

- 1 - полимерная основа;
- 2 - графитсодержащий слой;
- 3 - слой изолятора;
- 4 - рабочая поверхность электрода.

На фиг.2 представлен вариант изготовления толсто пленочного стрип-электрода, где

- 1 - полимерная основа;
- 2 - графитсодержащий слой;
- 3 - слой изолятора;
- 4 - рабочая поверхность электрода.

На фиг.3 приведены дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы кадмия, полученные с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (5) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (6).

На фиг.4 представлены производные вольтамперограммы кадмия и свинца, полученные в одинаковых условиях с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (а, 7-8) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (б, 7-8).

На фиг.5 приведены производные вольтамперограммы железа, полученные в одинаковых условиях с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (9) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (10).

На фиг.6 приведены квадратно-волновые вольтамперограммы урана, полученные в одинаковых условиях с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (а, 11-13) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (б, 11-13).

На фиг.7 приведены производные вольтамперограммы ртути (14-16), полученные на электроде, изготовленному по предлагаемому способу.

На фиг.8 приведены циклические вольтамперограммы креатинина в присутствии катализатора, полученные в одинаковых условиях с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (17) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (18).

Способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. На основу (длинную гибкую пленку толщиной 0.1 мм из полиэстера) в виде гребенки наносят гибкие графитсодержащие чернила. После отверждения нерабочие зоны электрода изолируют в соответствии с фиг.1. Затем на рабочие зоны наносят микропипеткой последовательно 5 мкл 0,14% водного раствора NaCl и 5 мкл водно-спиртовой суспензии, содержащей 1 г/л ионов ртути (I), 0,2 г/л многостенных нанотрубок и 0,2% нафтона. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое

соединение - хлорид ртути (I). Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке путем ступенчатой поляризации при потенциалах:

- E1=(-0.8) В в течение 60 сек
- E2=(-1.0) В в течение 60 сек
- E3=(-1.2) В в течение 60 сек
- E4=(-1.5) В в течение 180 сек
- E5=(-0.1) В в течение 30 сек.

После указанной процедуры модифицированный электрод возможно эксплуатировать без ухудшения его аналитических характеристик в течение 20-24 часов.

Анализ раствора проводят методом анодной инверсионной вольтамперометрии в дифференциально-импульсном режиме. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов амальгамообразующих металлов, например ионов меди, свинца, кадмия, цинка. После проведения 45-50 анализов электрод прокручивается специальным автоматическим устройством с целью замены рабочей поверхности.

Дифференциально-импульсные вольтамперограммы кадмия со скоростью сканирования потенциала 20 мВ/с в модельном растворе состава: 0.5 моль/л HCl+3 мкг/л Cd (II), приведены на фиг.3, где кривые получены после предварительного накопления при потенциале (-1.2) В в течение 60 сек на электродах, изготовленных по 5 - прототипу без использования углеродных наноматериалов, 6 - предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов.

Введение перед модифицированием в раствор одного из химических реагентов суспензии углеродного наноматериала увеличивает чувствительность определения ионов кадмия в 3 раза.

Пример 2. Графитсодержащие чернила в виде сплошной дорожки наносят на полимерную основу из электроизоляционного материала толщиной 0.35 мм. После отверждения нерабочую зону электрода изолируют согласно фиг.2. Затем на рабочие зоны наносят микропипеткой последовательно 5 мкл 0,14% водного раствора NaCl и 5 мкл водно-спиртовой суспензии, содержащей 1 г/л ионов ртути (I), 0,2 г/л углеродных нановолокон и 0,2% нафтона. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое соединение - хлорид ртути (I). Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке, аналогично примеру 1. Анализ раствора проводят методом анодной инверсионной вольтамперометрии в постоянно-токовом режиме. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов амальгамообразующих металлов, например ионов меди, свинца, кадмия, цинка. Производные вольтамперограммы кадмия и свинца со скоростью сканирования потенциала 1 В/с приведены на фиг.4, где кривые получены после предварительного накопления при потенциале (-1.2) В в течение 120 сек на электродах, изготовленных по а - прототипу без использования углеродных наноматериалов, б - предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов: 7 - цельная кровь, разбавленная в 12.5 раз раствором 0.5 моль/л HCl, 8 - цельная кровь, разбавленная в 12.5 раз раствором 0.5 моль/л HCl+0,4 мкг/л Cd(II)+2 мкг/л Pb(II).

В результате анализа в цельной крови найдено свинца 28 мкг/л (а) и 30 мкг/л (б),

кадмия - не обнаружено (а), поскольку его аналитический сигнал не удается зарегистрировать, и 1.3 мкг/л (б).

Введение перед модифицированием в раствор одного из химических реагентов суспензии углеродного наноматериала позволяет проводить определение ионов кадмия в сложной биологической матрице (цельной крови) без какой-либо предварительной пробоподготовки.

Пример 3. Графитсодержащие чернила в виде сплошной дорожки наносят на полимерную основу из электроизоляционного материала толщиной 0.35 мм. После отверждения нерабочую зону электрода изолируют согласно фиг.2. Затем на рабочие зоны наносят микропипеткой 8 мкл 0,1% спиртового раствора нафiona с диспергированными в нем углеродными наносферами в концентрации 0.2 г/л. После высушивания на воздухе на полученный слой наноматериала последовательно наносят 5 мкл 0,14% водного раствора NaCl и 5 мкл водно-спиртового раствора, содержащего 1 г/л ионов ртути (I) и 0,15% нафiona. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое соединение - хлорид ртути (I). Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке аналогично примеру 1. Анализ раствора проводят методом катодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов железа (III). Производные вольтамперограммы железа со скоростью сканирования потенциала 0,5 В/с в модельном растворе состава: 0.1 моль/л ацетат натрия + 5×10^{-4} М пирокатехол + 2 мкг/л Fe (III) приведены на фиг.5, где кривые получены после предварительного накопления при потенциале 0.1 В в течение 5 сек на электродах, изготовленных по

9 - прототипу без использования углеродных наноматериалов,

10 - предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов.

Нанесение на рабочую поверхность графитсодержащих чернил углеродного наноматериала позволяет регистрировать четкий аналитический сигнал (АС) ионов железа (III), удобный для автоматического программного обсчета.

Пример 4. Графитсодержащие чернила в виде сплошной дорожки наносят на полимерную основу из электроизоляционного материала толщиной 0.35 мм. После отверждения нерабочую зону электрода изолируют согласно фиг.2. Затем на рабочие зоны наносят микропипеткой последовательно 3 мкл водно-спиртовой суспензии, содержащей 0,03 моль/л ионов висмута (III), 0,1 г/л одностенных нанотрубок и 0,1% нафiona и 3 мкл водно-спиртовой суспензии, содержащей 0.12 моль/л фосфат-ионов, 0,1 г/л одностенных нанотрубок и 0,1% нафiona. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое соединение - фосфат висмута (III). Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке путем ступенчатой поляризации при потенциалах:

$E_1 = (-1.4)$ В в течение 300 сек

$E_2 = (-0.35)$ В в течение 10 сек.

Анализ раствора проводят методом катодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов урана (VI). Квадратно-волновые вольтамперограммы U (VI), зарегистрированные со скоростью сканирования потенциала 0,12 В/с в растворе

ацетатного буфера (рН 4.5) концентрации 0.1 моль/л $+7,5 \times 10^{-5}$ моль/л купферона, содержащем 20 мкг/л (11), 40 мкг/л (12), 60 мкг/л (13) мкг/л урана (VI), приведены на фиг.6, где кривые получены после предварительного накопления при потенциале (-0.3) В в течение 120 сек на электродах, изготовленных по

а - прототипу без использования углеродных наноматериалов,

б - предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов.

Показатель правильности определения (R) для 20 мкг/л урана (VI), рассчитанный по методу «введено-найденно», составляет 50,3% (а) и 99% (б). Введение перед модифицированием в раствор каждого химического реагента суспензии углеродного наноматериала увеличивает правильность определения ионов урана (VI) в 2 раза.

Пример 5. Графитсодержащие чернила в виде сплошной дорожки наносят на полимерную основу из электроизоляционного материала толщиной 0.35 мм. После отверждения нерабочие зоны электрода изолируют в соответствии с фиг.2. Далее на рабочую зону наносят 5 мкл водно-спиртовой суспензии наноконусов и дают высохнуть при комнатной температуре. На подготовленную таким образом поверхность наносят последовательно микропипеткой 5 мкл 0.001% водного раствора пирролидиндитиокарбамината аммония и 5 мкл водно-спиртового раствора, содержащего 0.1 г/л ионов золота (III). Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое соединение - пирролидин-дитиокарбаминат золота - на вершинах наноконусов. Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке 20-линейными развертками в интервале потенциалов (0,0) - (-1,5) В со скоростью 2 В/с и выдержкой при потенциале (-1,2) В в течение 120 сек. После чего проводят анализ раствора методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов меди, свинца, ртути, мышьяка, селена.

Производные вольтамперограммы ртути, зарегистрированные со скоростью сканирования потенциала 0,45 В/с в растворе смеси серной и соляной кислот, содержащем 0 нг/л (14), 20 нг/л (15), 40 нг/л (16) ртути, приведены на фиг.7, где кривые получены после предварительного накопления при потенциале (-1.0) В в течение 120 сек:

14 - 0.1 М H_2SO_4 +0.004 М HCl

15 - 0.1 М H_2SO_4 +0.004 М HCl +20 нг/л Hg(II)

16 - 0.1 М H_2SO_4 +0.004 М HCl +40 нг/л Hg(II) .

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики модифицированных электродов, изготовленных по прототипу без использования углеродных наноматериалов и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов. Как видно из таблицы, аналитические характеристики электрода, изготовленного по предлагаемому способу, существенно лучше. Так, величина аналитического сигнала di/dE для 0.02 мкг/л ртути выше почти в 3 раза, величина стандартного отклонения для тока и найденной концентрации в модельном растворе (S_r) ниже в 1,5 раза, отношение полезного сигнала к остаточному току выше почти в 5 раз, правильность определения (R) улучшена с 90% до 100%. Предел обнаружения ионов ртути (10 нг/л) достигается при меньшем времени накопления.

Таблица 1

Сравнение качества работы электродов, модифицированных различными способами, на примере определения ртути в растворе, содержащем 0.1 М H_2SO_4 +0.004 М HCl +0.02 мкг/л Hg(II)

Электрод	Аналитический сигнал ртути=120 сек				Анализ модельного раствора			$C_{\text{нНг}}$, нг/л
	E, В	di/dE , мкА/В ($C_{\text{Нг}}=0.02$ мкг/л)	S_r , %	Полезный сигнал / остаточный ток, $\times 10^{-3}$	C, нг/л	S_r , %	R, %	
Патент РФ №2216727	0,65±0,02	0,33	5,2	66,0	18	7,3	90	10 $t_{\text{э,л}}=120$ сек
Предлагаемый способ	0,65±0,02	1,06	3,7	319,0	20	4,5	100	10 $t_{\text{э,л}}=60$ сек

Пример 6. На основу (длинную гибкую пленку толщиной 0.1 мм из полиэстера) в виде гребенки наносят гибкие графитсодержащие чернила. После отверждения нерабочие зоны электрода изолируют в соответствии с фиг.1. Далее на рабочую зону наносят 5 мкл водно-спиртовой суспензии наноуглеродных графитовых нитей и дают высохнуть при комнатной температуре. Затем на рабочую зону последовательно микропипеткой наносят 2 мкл 0,01 М водного раствора сульфата никеля и 2 мкл 0,01 М диметилглиоксима в ацетоне, содержащего 0,3% нафiona. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется наноструктурированное водонерастворимое соединение - диметилглиоксимат никеля, являющееся катализатором для электрохимического окисления креатинина.

Поверхность электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке многократным циклированием в интервале потенциалов 0,0-0,9 В на фоне 0,25 М NaOH. После чего проводят анализ раствора методом хроноамперометрии. После проведения анализа электрод прокручивается специальным автоматическим устройством с целью замены рабочей поверхности.

Электрод можно использовать для определения концентрации холестерина, аминокислот, мочевины, креатинина, глюкозы и т.д.

На фиг.8 приведены циклические вольтамперограммы креатинина в присутствии катализатора, полученные в одинаковых условиях в растворе 0,25 М NaOH+ 1×10^{-4} моль/л креатинина с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов (17) и по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов (18).

Уравнение регрессии, полученное по результатам хроноамперометрического определения с использованием электрода, изготовленного по прототипу без углеродных наноматериалов: $I=0,26 \times C + 0,12$ ($r^2=0,9987$, диапазон концентраций 0,05÷0,55 мМ); а по предлагаемому способу с использованием углеродных наноматериалов: $I=0,92 \times C + 0,55$ ($r^2=0,9991$, диапазон концентраций 0,01÷10,00 мМ).

Из полученных данных видно, что при использовании предложенного способа изготовления модифицированного электрода снижается предел обнаружения креатинина, и существенно расширяется диапазон определяемых концентраций аналита.

Преимущество заявляемого способа над известными состоит в том, что изготовленный таким способом модифицированный электрод позволяет снизить предел обнаружения и улучшить правильность определения аналита, существенно упростить технологию изготовления модифицированного электрода.

Использование предложенного подхода синтеза на поверхности наноструктурированного модификатора из растворов реагентов, в одном из которых содержатся катионы металлов, а в другом - анионы или лиганды органической и неорганической природы, позволяет расширить круг определяемых соединений.

Формула изобретения

1. Способ изготовления модифицированного электрода для электрохимического анализа, включающий нанесение на полимерную пленочную основу графитсодержащего слоя и его модифицирование растворами химических реагентов, в
5 один из которых или в каждый раствор вводят ионнообменный полимер и органический растворитель, отличающийся тем, что перед нанесением модифицирующих растворов графитсодержащий слой покрывают углеродными наноматериалами для наноструктурирования образующегося труднорастворимого
10 соединения - модификатора с последующим проведением процедуры электрохимического формирования рабочей поверхности модифицированного электрода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве наноматериалов используют
15 одностенные нанотрубки, многостенные нанотрубки, 2D-3D структуры графена, фуллерены, углеродные нанопровода, углеродные нановолокна, углеродные наносферы, углеродные нанокapsулы, углеродные наноленты, углеродные наноконусы и др., либо их комбинации.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реагентов один из растворов
20 содержит катионы металлов, а другой - анионы или лиганды органической и неорганической природы.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что поверхность модифицированного электрода перед анализом дополнительно подвергают поляризации, заключающейся в
25 наложении импульсов потенциала, постоянного потенциала, катодной развертки потенциала и/или их сочетания в интервале, подобранном индивидуально для каждого модификатора в пределах (-1,5)-(+1,5) В в зависимости от используемого типа модификатора.

5. Способ изготовления модифицированного электрода для электрохимического
30 анализа, включающий нанесение на полимерную пленочную основу графитсодержащего слоя и его модифицирование растворами химических реагентов, в один из которых или в каждый раствор вводят ионнообменный полимер и органический растворитель, отличающийся тем, что перед модифицированием в один
35 или оба раствора химических реагентов дополнительно вводят углеродный наноматериал, на котором адсорбируются молекулы реагента, участвующие в образовании труднорастворимого наноструктурированного соединения - модификатора с последующим проведением процедуры электрохимического формирования рабочей поверхности электрода.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что в качестве наноматериалов используют
40 одностенные нанотрубки, многостенные нанотрубки, 2D-3D структуры графена, фуллерены, углеродные нанопровода, углеродные нановолокна, углеродные наносферы, углеродные нанокapsулы, углеродные наноленты, углеродные наноконусы и др., либо их комбинации.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что в качестве реагентов один из растворов
45 содержит катионы металлов, а другой - анионы или лиганды органической и неорганической природы.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что поверхность модифицированного
50 электрода перед анализом дополнительно подвергают поляризации, заключающейся в наложении импульсов потенциала, постоянного потенциала, катодной развертки потенциала и/или их сочетания в интервале, подобранном индивидуально для каждого модификатора в пределах (-1,5)-(+1,5) В в зависимости от используемого типа

модификатора.

5

10

15

20

25

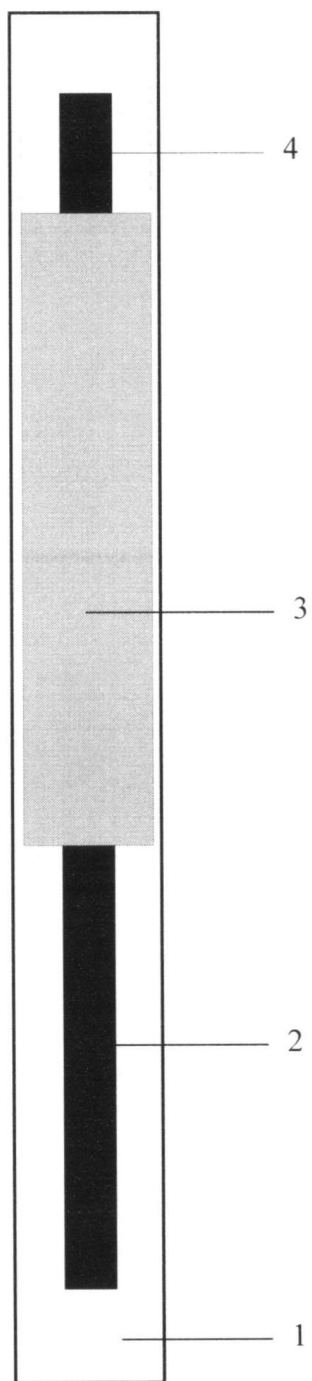
30

35

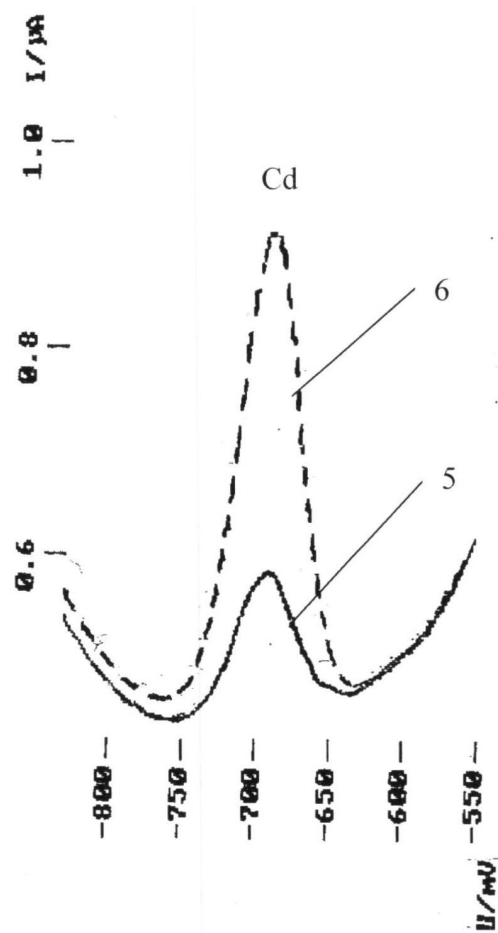
40

45

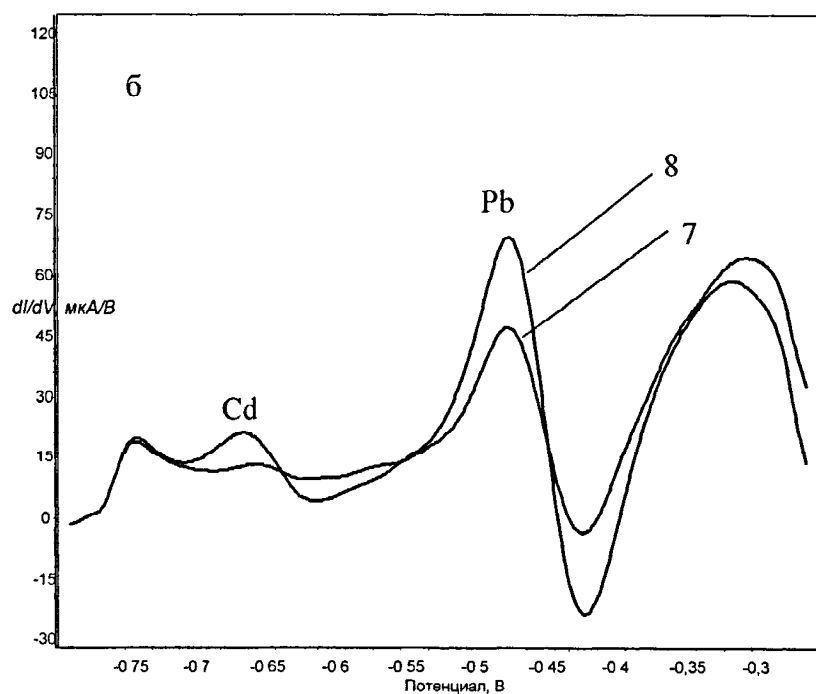
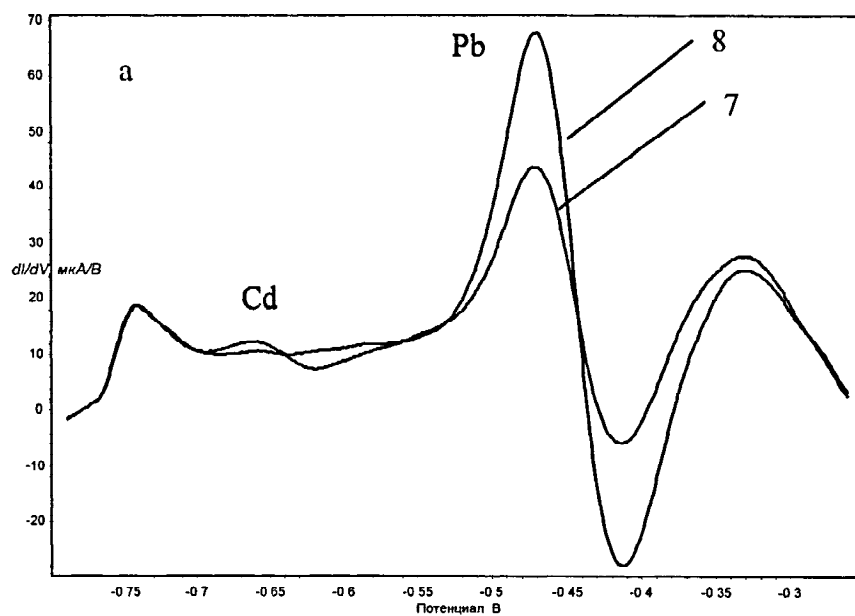
50



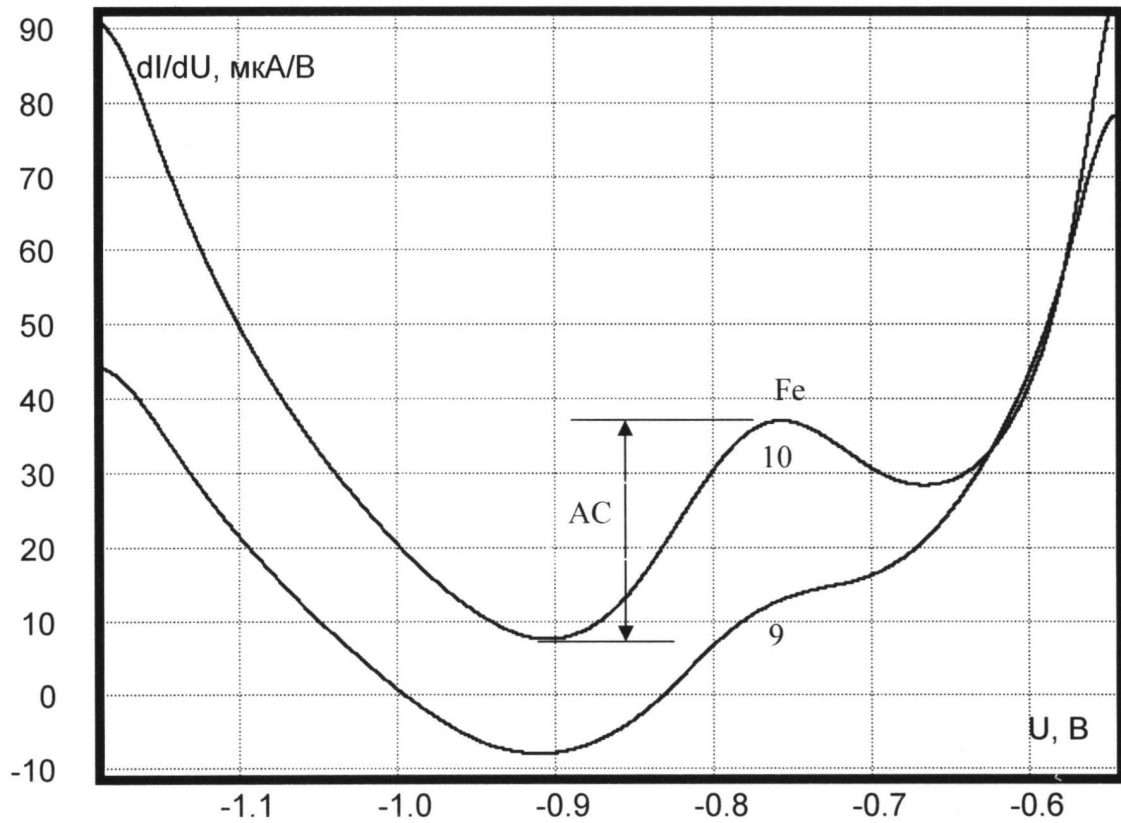
Фиг.2



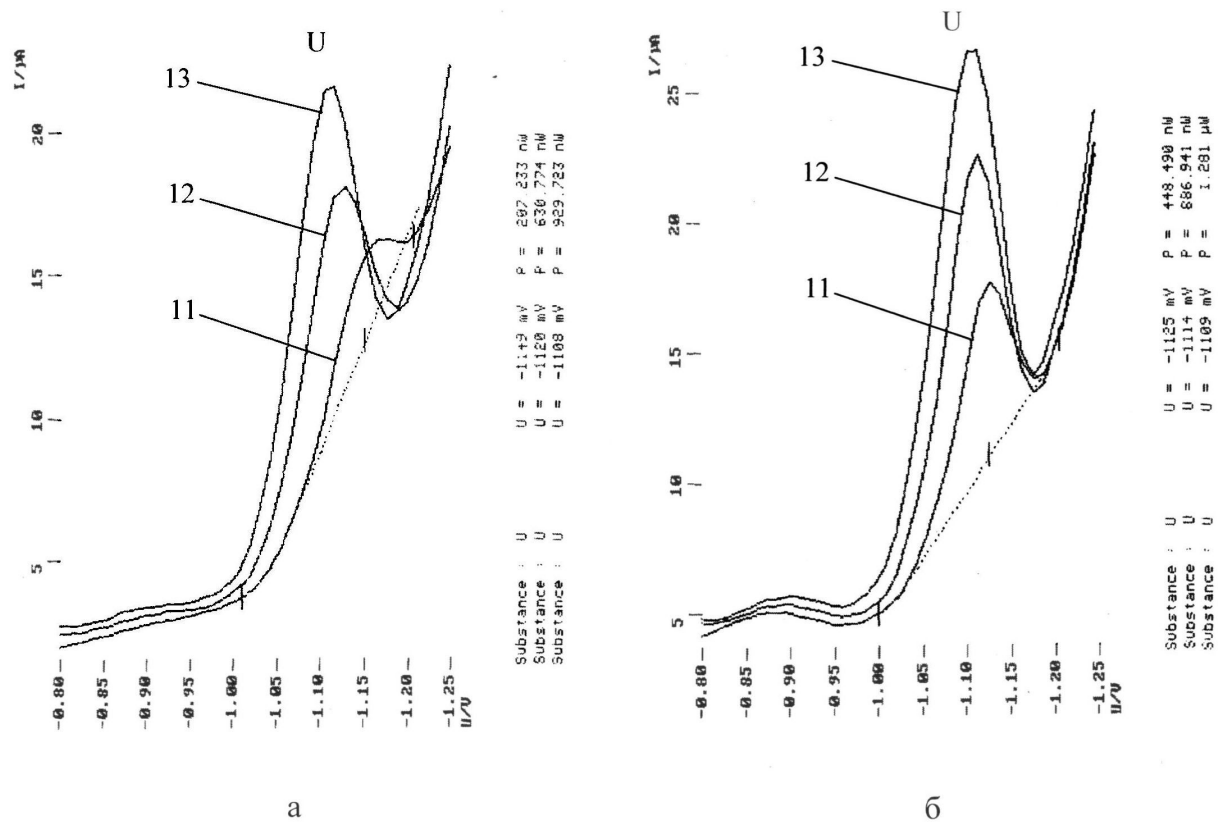
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6

